

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923.

N° 9.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
PRODUITS DE POLYMÉRISATION
DE
L'ACIDE CYANHYDRIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme Supérieur de Pharmacien de 1^{re} Classe

Présentée et soutenue le Juin 1923

PAR

Ch. BEDEL

LICENCIÉ EN SCIENCES PHYSIQUES

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

JURY { MM. LEBEAU, Président.
GUERBET, Professeur.
DAMIENS, Agrégé.



PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

1923

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1922-1923.

N° 9.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES
PRODUITS DE POLYMÉRISATION
DE
L'ACIDE CYANHYDRIQUE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme Supérieur de Pharmacien de 1^{re} Classe

Présentée et soutenue le *Juin 1923*

PAR

Ch. BEDEL

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

JURY { MM. LEBEAU, Président.
GUERBET, Professeur.
DAMIENS, Agrégé.

PARIS

SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE ET D'ÉDITION

17, RUE CASSETTE, 17

1923

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, Doyen, *, * I.
PERROT, Assesseur, O. *, * I.
G. DURSENT, Secrétaire, * I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, O. *, * I.	Botanique générale.
VILLIERS, *, * I.	Chimie analytique.
H. GAUTIER, *, * I.	Chimie minérale.
RADAIS, *, * I.	Cryptogamie.
BÉHAL, C. *, * I.	Chimie organique.
PERROT, O. *, * I.	Matière médicale.
COUTIÈRE, *, * I.	Zoologie.
BERTHELOT, * I.	Physique.
GRIMBERT, *, * I.	Chimie biologique.
LEBEAU, *, * I.	Toxicologie.
DELÉPINE, *, * I.	Minéralogie et Hydrologie.
GUERBET, *	Toxicologie.
BOUGAULT, * I.	Pharmacie galénique.

Doyens honoraires: MM. GUIGNARD, O. *, * I. et H. GAUTIER, O. *, * I.

Professeur honoraire: M. MOUREU, O. *, * I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, *, * I.	Minéralogie.
Marc HONNORAT, *, * I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, * I.	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, * I.	MM. LUTZ, * I.
DAMIENS, * A.	GORIS, *, * I.
TASSILLY, *, * I.	LAUNOY, *, * A.
GUÉRIN, * I.	HÉRISSEY, *, * I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, * I.	Chimie générale.
COUSIN, * I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, * I.	Micrographie.
LEROUX, * I.	Physique.
DEVAL, * I.	Microbiologie.
FRANÇOIS, * I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en chef: M. BARRAU-DIHIGO, * I.



A MON MAITRE :

M. LE PROFESSEUR LEBEAU,

PROFESSEUR DE PHARMACIE CHIMIQUE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

*Témoignage de profonde gratitude
et de respectueux dévouement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

L'acide cyanhydrique anhydre est à la température ordinaire liquide et incolore. Ses propriétés chimiques sont en général celles des nitriles, dont il représente le premier terme de la série et celles des acides.

Sous certaines influences, il se polymérise et se convertit en produits noirs solides. L'étude de cette transformation a été faite par de nombreux chimistes, qui ont cherché à caractériser les produits formés. Cette détermination constitue un problème difficile en raison de la quantité restreinte d'acide cyanhydrique, qui est généralement préparée dans les laboratoires. On conçoit dès lors pourquoi les auteurs n'ont pu faire de déterminations assez nombreuses ou assez précises pour résoudre complètement la question. Ceci explique aussi pourquoi les opinions émises présentent des divergences.

Monsieur le Professeur Lebeau a bien voulu mettre à notre disposition une quantité importante d'acide cyanhydrique polymérisé. La matière première, dont nous nous sommes servi provenait de la transformation spontanée d'une grande quantité d'acide cyanhydrique préparé industriellement. Elle avait été répartie en trois grands bocal de 5 litres chacun exactement remplis et paraffinés. Nous avons entrepris nos recherches environ deux ans après sa formation.

Notre travail comprend quatre chapitres :

CHAPITRE PREMIER. — Sur le phénomène de transformation de l'acide cyanhydrique et plus spécialement des causes le favorisant.

CHAPITRE II. — Sur l'analyse du produit total de polymérisation.

CHAPITRE III. — Sur un composé défini isolé.

CHAPITRE IV. — Sur la toxicologie de ce composé.

Qu'il nous soit permis de remercier notre maître, Monsieur le Professeur Lebeau, de nous avoir confié le soin d'effectuer ces recherches que nous avons poursuivies à son laboratoire. Nous avons toujours trouvé près de lui les plus utiles conseils ainsi que les plus bienveillants encouragements. Nous sommes heureux de lui témoigner ici l'hommage de notre profonde gratitude et de notre affectueux attachement.

Nous adressons aussi nos remerciements à Monsieur le Professeur Guerbet et à Monsieur le Professeur agrégé Damiens, qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de notre thèse.

CHAPITRE PREMIER

SUR LE PHÉNOMÈNE DE TRANSFORMATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET PLUS SPÉCIALEMENT DES CAUSES LE FAVORISANT

L'acide cyanhydrique se transforme dans de multiples circonstances en des produits bruns appelés azulmines ou acide azulmique. Ces termes sont, il est vrai, encore employés pour désigner d'autres substances : on les applique en général à toutes les matières brunes solubles ou insolubles qui forment le cyanogène et ses composés en présence de l'eau, de l'alcool, de la potasse ou de l'ammoniaque.

Nous nous bornerons à rappeler les travaux qui ont pour objet l'étude de la transformation de l'acide cyanhydrique lui-même en azulmines.

C'est Proust (1) qui paraît avoir été frappé le premier de la facilité avec laquelle l'acide cyanhydrique se décompose spontanément.

« L'acide prussique dissous dans l'eau, écrit-il en 1806, et
« bien bouché s'y décompose de lui-même. Il se colore en jaune
« au bout de 4 à 5 mois. Il perd peu à peu son odeur, se trouble
« et dépose un sédiment, couleur de café, qui, après avoir été
« chauffé, présente tous les caractères du charbon. »

Gay-Lussac (2), quelques années plus tard, en 1815, observa
« le même phénomène. « En conservant, écrit-il, dans des vases
« bien fermés même sans qu'il y ait contact de l'air, il se dé-
« compose quelquefois en moins d'une heure : souvent je l'ai gardé

1. Proust : *Ann. Chim. Phys.*, 60-232-1806.

2. Gay-Lussac : *Ann. Chim. Phys.*, 95-136-1815.

« 15 jours sans altération mais il est assez rare de le conserver
« un plus long espace de temps sans qu'il donne des signes de
« décomposition. Il commence par prendre une couleur d'un brun
« rougeâtre qui se fonce de plus en plus et bientôt il laisse une
« masse charbonneuse considérable, qui colore fortement l'eau
« ainsi que les acides et qui exhale une odeur très vive d'ammo-
« niaque. Si le flacon, qui contient l'acide, ne ferme pas hermé-
« tiquement, il ne reste qu'une masse charbonneuse sèche qui ne
« colore plus l'eau. »

Egidio Polacci (1) signale qu'en 1861 à l'Université de Sienne dans le laboratoire du Professeur Giovanni Campani se produisit une décomposition violente d'un échantillon d'acide cyanhydrique. L'acide avait été préparé en février et l'explosion eut lieu le 2 juin sans cause apparente. Le jour même de l'explosion deux heures auparavant, le flacon avait été agité pour mêler la partie liquide et la partie solide, qui s'était formée. Après l'explosion une forte odeur d'acide cyanhydrique remplissait le laboratoire. Dans la boîte même, où le flacon était enfermé, on recueillait une matière brune à odeur d'acide cyanhydrique.

De même au mois d'août 1862 le professeur Polacci (1) à la suite d'une explosion analogue observa la formation d'une substance noire légèrement grisâtre partie en poudre, partie agglomérée mais toutefois peu cohérente et sèche.

Polacci cite encore les cas suivants de décomposition explosive.

En 1898, une explosion survint chez un pharmacien à Oggiono. L'acide cyanhydrique était de l'acide anhydre préparé l'année précédente. L'explosion se produisit sans qu'il y ait eu d'agitation préalable du flacon.

En 1904, une explosion eut lieu également au laboratoire de chimie générale de Pavie, trois mois après la préparation d'acide cyanhydrique presque anhydre. Comme dans le cas précédent, l'acide n'avait jamais été agité. Il était exposé à la lumière à la température de 25°.

Des explosions se sont produites encore dans les Etablissements Carlo et Erba de Milan avec de l'acide concentré à 92-93 pour cent. L'acide était contenu dans des flacons bleus maintenus

1. Egidio Polacci: *Boll. Chim. Farm.*, 46-237-1907.

à l'abri de la lumière. Ces explosions eurent lieu en janvier et février, ce qui exclut l'hypothèse de l'influence de la température de l'été.

Enfin, en 1912, Salomone (1) observa au laboratoire de chimie de l'Institut technique de Pinerolo, une violente explosion d'environ 100 gr. d'acide cyanhydrique anhydre contenu dans un flacon en verre jaune placé à la lumière diffuse. A la suite d'un choc très léger, provoqué par la fermeture de la porte de la vitrine, où se trouvait le flacon, l'explosion se produisit. Aussitôt, la chambre fut remplie de fumées blanches à odeur d'acide cyanhydrique. Le flacon était réduit en fragments recouverts d'une substance brune d'apparence charbonneuse.

On voit que les cas de décomposition qu'il a été possible d'observer sont assez nombreux; cependant, les chimistes n'ont pu tirer jusqu'ici aucune conclusion quant au processus lui-même.

Par contre, on a pu déterminer la nature des corps, qui facilitent cette polymérisation.

En 1861, Milon (2) montra, que la transformation de l'acide cyanhydrique en substance noire et solide, peut se faire avec absorption d'oxygène; mais, d'autre part, il observa qu'elle se produit également bien, si on opère en tube scellé à l'abri de l'oxygène.

En présence d'eau, la polymérisation se fait rapidement pourvu que la proportion d'eau soit inférieure à 4 volumes pour un volume d'acide cyanhydrique. Si la quantité d'eau augmente, la transformation est retardée de plusieurs jours et pour une très grande dilution la solution d'acide cyanhydrique se conserve sans altération.

Les acides, ajoutés en petite quantité à l'acide cyanhydrique, ont une influence conservatrice. Millon a mis ce fait en évidence:

« Il suffit d'une parcelle infinitésimale d'acide minéral ou
« organique pour enrayer la métamorphose paracyanique. Les
« substances, disposées à s'acidifier au contact de l'air, exercent
« une action analogue à celle des acides. Une goutte d'alcool pré-
« vient la coloration d'un acide cyanhydrique très concentré et un
« petit fragment de phosphore blanc maintient l'état fluide et lim-
« pide d'un acide prussique anhydre, dont tous les chimistes con-
« naissent l'extrême altérabilité. L'influence de la dilution et

1. Salomone: *Gazz. Chim. ital.*, 42-1-617-1912.

2. Millon: *Journ. Ph^{ie}* [3], 41-48-1862.

« celle d'une petite quantité de matière acide ou acidifiable me
 « rendaient bien compte des circonstances dans lesquelles la mo-
 « lécule cyanhydrique se conservait intacte : mais j'avais constaté,
 « d'autre part, des circonstances dans lesquelles la métamorphose
 « se déclarait et se développait avec une rapidité particulière. Il
 « y avait là deux actions précisément inverses de la précédente
 « et qui excitaient la conversion très prompte de la molécule cyan-
 « hydrique en produit paracyané. »

Millon finit par découvrir que ce phénomène était dû à la présence ou à la formation d'ammoniaque. Ainsi quelques bulles de gaz ammoniac déterminent en peu de jours la solidification complète de 200 grammes d'acide cyanhydrique anhydre. L'action de l'ammoniaque est ralentie par addition de 5 ou 6 volumes d'eau à l'acide cyanhydrique. Plus l'acide est dilué, plus il faut augmenter la proportion d'ammoniaque pour provoquer la transformation.

« Cette influence très nette de l'ammoniaque, écrit Millon,
 « m'a permis de constater que partout où la métamorphose para-
 « cyanique se manifestait, il y avait eu production d'ammoniaque.
 « On comprend ainsi que des corps en apparence très divers sem-
 « blent produire également bien cette même transformation. »

La chaux hydratée, la baryte anhydre ou hydratée provoquent rapidement la polymérisation. Le potassium produit un effet analogue en présence d'une trace d'humidité.

Armand Gautier (1) pense que la transformation de l'acide cyanhydrique en acide azulmique a lieu seulement en présence d'un peu d'eau et d'une trace d'ammoniaque ou d'un alcali.

En 1869 il écrit : « A de l'acide plusieurs fois cristallisé et
 « parfaitement pur, s'étant conservé pendant plus d'un an sans
 « la moindre altération, on a ajouté une très petite quantité d'eau ;
 « sa couleur ne tarde pas à jaunir mais la décomposition s'ar-
 « rête et le corps peut encore se conserver indéfiniment dans cet
 « état. Mais, si l'on ajoute alors une trace de cyanure d'ammo-
 « nium ou d'ammoniaque, l'acide brunit bientôt et il se forme
 « une bonne quantité de produits ulmiques. On comprend, dès
 « lors, comment agit une goutte d'un acide minéral quelconque :
 « il empêche la transformation de l'acide cyanhydrique en saturant l'ammoniaque.

1. Arm. Gautier : *Ann. Ch. Phys.*, 4-17-114-1869.

« D'un autre côté, si l'on prend de l'acide apte à se transformer ainsi spontanément et qu'on observe ses points d'ébullition et de fusion, on trouve $26^{\circ}6$ et -15° qui correspondent, à très peu de chose près, aux nombres trouvés pour le mélange de l'acide anhydre et pur avec 1/100 d'eau. »

D'autre part, Armand Gautier a observé que l'acide cyanhydrique parfaitement pur se conserve indéfiniment sans altération.

Plus récemment, en 1873, Lange (1) provoqua la polymérisation de l'acide cyanhydrique en mélangeant à parties égales de l'acide cyanhydrique et de l'épichlorhydrine. Après 3 mois d'exposition à la lumière solaire, le mélange était devenu solide et noir.

De Girard (2), en 1876, signale que l'acide cyanhydrique se polymérise, si on le chauffe à 100° en tube scellé pendant 4 à 5 heures. Il se polymérise même à froid, si on emploie un chlorure de calcium alcalin pour le dessécher.

Enfin, en 1879, Lescœur et Rigaut (3) ont provoqué la polymérisation de l'acide cyanhydrique anhydre au moyen d'une trace de cyanure de potassium.

Nos expériences nous conduisent à des constatations identiques.

L'acide cyanhydrique, que nous employons, est obtenu en faisant agir une solution de cyanure de sodium sur de l'acide sulfurique dilué. Après distillation, il est rectifié sur de l'acide métaphosphorique en prenant toutes les précautions utiles pour éviter qu'il retienne de l'humidité.

L'appareil, dont nous nous servons, est représenté par la figure 1 ci-contre.

Un ballon, muni d'un tube de sûreté, plonge dans l'eau d'un bain marie chauffé à 50° . Il contient l'acide sulfurique dilué, dans lequel on verse peu à peu une solution de cyanure de sodium. Le tube à dégagement est relié à un réfrigérant incliné à 45° , maintenu à la température de 30° au moyen d'un courant d'eau. Un tube vertical de 50 centimètres de longueur, rempli de sulfate de soude (4) desséché et granulé, fait suite au réfrigérant ascendant.

1. Lange: *Berichte*, 6-99-1873.

2. De Girard: *C. R.*, 83-344-1876.

3. Lescœur et Rigaut: *C. R.*, 89-310-1879.

4. Le sulfate de soude desséché est obtenu à partir du sulfate de soude cristallisé pur.

Il plonge dans un flacon à deux tubulures contenant de l'acide métaphosphorique. Ce flacon est refroidi par de la glace.

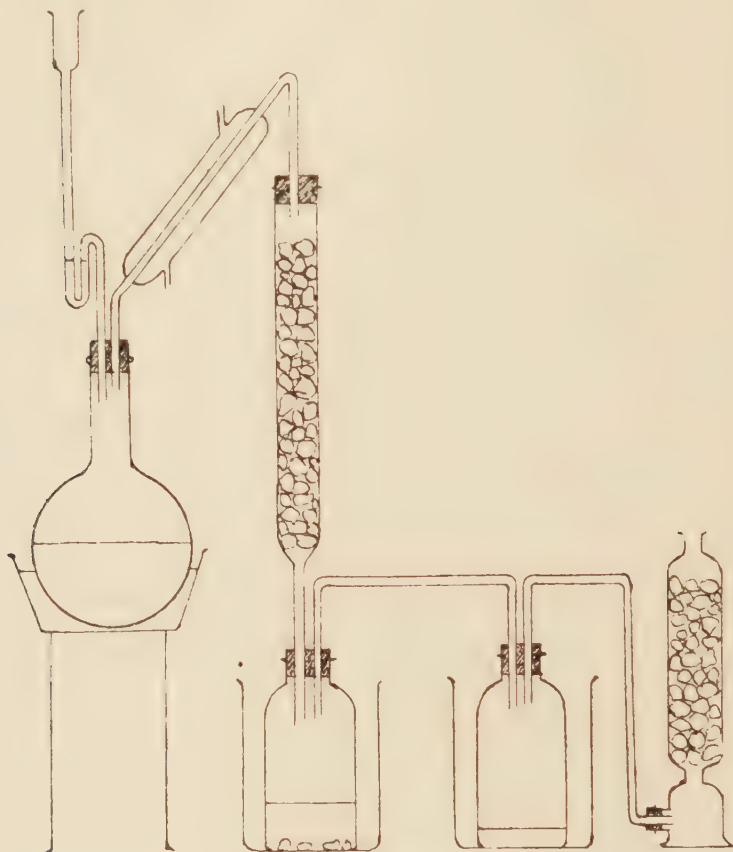


Fig. 1.

Après quelques heures de contact avec l'acide métaphosphorique, on remplace la glace par de l'eau à 30° et on distille dans un flacon refroidi à 0° . Un sécheur à chlorure de calcium empêche toute rentrée de traces d'humidité.

On additionne l'acide cyanhydrique pur et anhydre de différentes substances en évitant tout contact avec l'air humide.

Pour cela nous avons employé le dispositif ci-contre (fig. 2):

A représente une burette graduée munie à la partie supérieure de deux tubulures: l'une recourbée en siphon plonge dans

le flacon B contenant l'acide cyanhydrique, l'autre C met la burette en relation avec un sécheur à chlorure de calcium S.

Le tube D, que l'on veut remplir et qui contient déjà, s'il y a lieu, la substance à faire agir sur l'acide cyanhydrique, est relié avec S et fixé à l'extrémité inférieure de la burette.

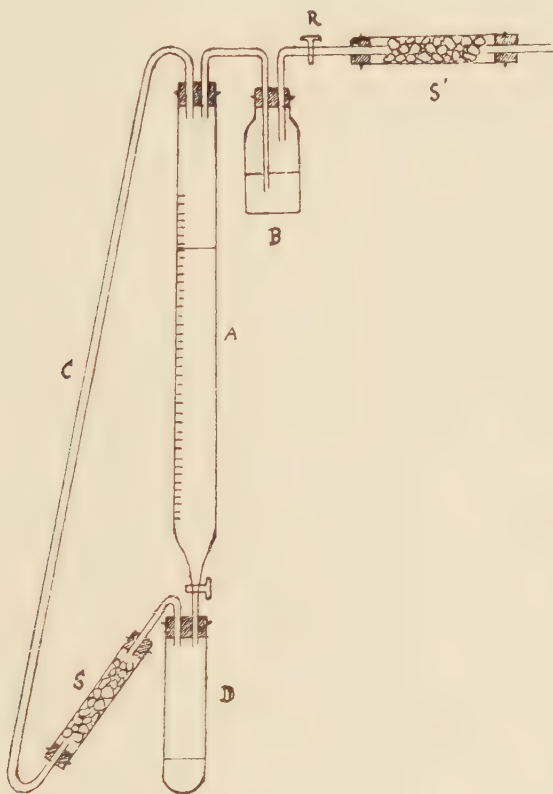


Fig. 2.

B est en relation, au moyen d'un tube à robinet, avec un autre sécheur à chlorure de calcium S'.

Pour remplir la burette, on chauffe légèrement le flacon B. La pression de l'acide cyanhydrique volatilisé suffit pour faire passer le liquide dans la burette. Lorsque la quantité d'acide cyanhydrique écoulee est suffisante, on ouvre le robinet R de façon à supprimer l'excès de pression dans B, puis on refroidit ce flacon.

Ce dispositif très simple nous a permis de verser des quantités connues d'acide cyanhydrique dans nos tubes d'expérience.

Nos essais ont porté sur 10 cc. d'acide cyanhydrique soit pur soit additionné de diverses substances de façon à obtenir dans ce cas une concentration de 1 pour cent de ces corps. Ils ont duré deux ans et demi, et ont été effectués simultanément.

Les résultats, que nous avons obtenus, sont consignés dans le tableau ci-joint:

SUBSTANCES AJOUTÉES A L'ACIDE CYANHYDRIQUE	TEMPS APRÈS LEQUEL APPARAÎT LA TRANSFORMATION	NATURE DE LA TRANSFORMATION
NÉANT.....	Pas de transformation.	
Eau.....	Pas de transformation.	
ACIDE SULFURIQUE...	1 an.	Coloration jaune du liquide.
ACIDE FORMIQUE....	Pas de transformation.	
SOUDE.....	12 heures.	Précipité brun.
	15 jours.	Le tube est complètement rempli d'une masse noire.
	1 mois.	Le tube est brisé.
AMMONIAQUE.....	10 jours.	Coloration jaune du liquide.
	15 jours.	Apparition d'un précipité brun.
	1 mois.	Le tube est complètement rempli d'une masse noire.
ANILINE.	3 mois 1/2.	Le tube est brisé.
	5 jours.	Coloration jaune du liquide.
	15 jours.	Coloration jaune du liquide.
FORMIATE DE SOUDE..	1 mois 1/2.	Apparition d'un précipité brun.
	1 an.	Le tube est rempli d'une masse noire.
	1 an 1/2.	Le tube est brisé.
FORMIATE D'AMMONIAQUE.....	2 jours 1/2.	Coloration jaune du liquide.
	1 mois 1/2.	Apparition d'un précipité brun.

Ce tableau montre que, parmi les substances étudiées, la soude a l'action la plus rapide. Vient ensuite l'ammoniaque. Les formiates alcalins favorisent également la transformation.

L'acide cyanhydrique pur ou additionné d'eau ne s'est pas altéré même après 2 ans et demi. Il faut donc en conclure que la présence uniquement d'une trace d'eau ne suffit pas à provoquer la transformation.

Il est intéressant de remarquer encore que, dans tous les cas où la transformation a été complète, les flacons ont été brisés à un moment donné. Cette rupture ne peut être attribuée à une augmentation de volume au moment de la prise en masse de la substance.

En effet, elle s'est toujours produite longtemps après que la transformation était achevée. Pour l'essai à la soude, elle s'est produite 15 jours après la transformation totale en solide; pour celui à l'ammoniaque 2 mois et demi après; pour celui au formiate de sodium environ six mois plus tard. Il paraît donc plutôt vraisemblable de penser qu'elle est due à la formation de produits gazeux, dont la pression à un certain moment devient suffisante pour rompre le tube.

CHAPITRE II

ANALYSE DU PRODUIT TOTAL DE POLYMÉRISATION

Les auteurs sont unanimes pour décrire les produits de polymérisation comme étant constitués par une substance noire, dans laquelle on remarque des points brillants.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE. — Quelques-uns comme Boulay (1), Polacci (2), ont analysé la substance totale de polymérisation sans traitement préalable. D'autres ont essayé des méthodes de purification. Ainsi Salomone (3) analysa le résidu obtenu après épuisement de l'azulmine brute par l'eau, l'alcool puis l'éther; Johnston (4), un acide azulmique récent lavé à l'eau; Delbruck (5), cette même substance traitée par l'acide nitrique et précipitée par l'azotate d'argent.

Armand Gautier (6) analysa la partie soluble dans la potasse concentrée d'une azulmine vieille de 10 ans après épuisement à l'alcool puis à la potasse étendue.

Voici les résultats obtenus par ces divers auteurs :

	BOULAY	POLACCI	SALOMONE	JOHNSTON	DELBRÜCK	GAUTIER	THÉORIE POUR HCN
C	50,85	39,5	44,23	27,68	39,34	37,56	44,44
H	1,69	3,5	3,82	4,61	1,64	3,74	3,70
N	47,46	45,9	52,02	43,09	45,81	42,67	51,85
O	0	0	0	24,62	13,21	15,51	0
Formule envisagée } $C^5N^4H^2$	HCN	HCN	$C^3N^4H^6O^2$	$C^4N^4H^2O$	$C^3N^3H^3O$		

1. Boulay: *Journ. Ph^{ie}* (2), 16-180-1830.
2. Eg. Polacci: *Boll. Chim. Farm.*, 46-237-1907.
3. G. Salomone: *Gazz. Chim. Ital.*, 42-1-617-1912.
4. Johnston: *Liebigs Ann.*, 22-280-1837.
5. Delbrück: *Journ. für prakt. chem.*, 41-161-1847.
6. Arm. Gautier: *Ann. Chim. Phys.*, 4-19-156-1869.

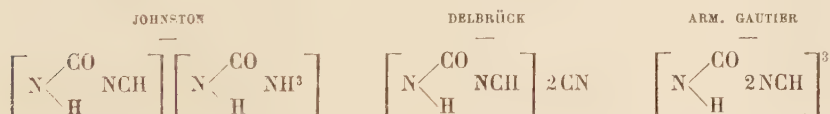
La substance analysée par Polacci était mélangée de débris de verre. Aussi les conclusions sont-elles basées sur le rapport des éléments dosés. Ces rapports sont :

	TROUVÉ	THÉORIE POUR HCN
$\frac{N}{C}$	1,16	1,18
$\frac{N}{H}$	13,1	14,0
$\frac{C}{H}$	11,2	11,9

Armand Gautier essaya de coordonner les résultats obtenus par Boulay, Johnston, Delbruck et lui-même. Il remarqua tout d'abord que l'acide azulmique récent dégage encore de l'ammoniaque. Sa polymérisation serait moins avancée. Aussi est-il toujours en partie soluble. Au contraire, s'il est très ancien, il se trouve complètement transformé; il n'est plus soluble dans l'eau mais seulement partiellement dans l'eau alcalinisée.

Armand Gautier s'attacha de plus à trouver une similitude entre les formules d'apparences si différentes indiquées par ces auteurs. Toutefois, il mit de côté le corps étudié par Boulay parce que son étude « datant de 1830 ne présente, dit-il, aucune certitude » d'une part et que d'autre part il s'agit d'un produit brut.

Pour les autres produits, il pense que l'oxygène est combiné à l'état d'acide cyanique et il propose les formules que voici :



Il indique de plus l'équation de réaction qui aurait donné naissances au produit qu'il a étudié.



1 représente la portion analysée.

2 est constitué par du cyanhydrate d'aldéhyde méthylique qui, uni à l'ammoniaque, donne des substances basiques solubles d'une très grande altérabilité. On devrait retrouver dans les pro-

duits solubles dans l'eau ou dans la potasse étendue la substance correspondant à cette partie. Arm. Gautier l'admet, en effet, sans toutefois l'avoir vérifié par l'expérience.

Sans entrer dans une discussion complète de la réaction qu'il a proposée, nous croyons utile cependant de faire remarquer combien il est difficile d'admettre que l'eau entre pour une si grande part dans la formation des composés azulmiques.

D'après la formule donnée par Arm. Gautier, en effet, nous trouvons que pour 405 gr. d'acide cyanhydrique, il est nécessaire de mettre en présence 108 gr. d'eau. Il faudrait donc que pour 4 parties d'acide, 1 partie environ d'eau entre en réaction. Or nous savons que la transformation de l'acide prussique se produit également bien avec de l'acide presque complètement anhydre.

C'est d'ailleurs pour cette raison que Lescœur et Rigaut (1) pensent que la substance noire est constituée simplement par un ou plusieurs polymères de l'acide cyanhydrique, puisque les circonstances de sa production en dehors de l'action de l'air par l'acide anhydre excluent la combinaison avec un élément quelconque.

Gay-Lussac (2), puis J. de Girard (3) ont indiqué d'autre part qu'au moment même de la transformation de l'acide cyanhydrique en azulmine il ne se dégage aucun produit gazeux.

Sous l'influence de l'eau cependant ou d'autres agents Lescœur et Rigaut admettent que des réactions secondaires peuvent se produire et venir compliquer le phénomène. C'est ainsi que l'action de l'humidité sur l'acide transformé leur a donné un corps de formule $(HCN)^3H^2O$ qu'ils préparent en traitant l'azulmine par l'alcool chaud. Ils le décrivent comme une poudre rousse amorphe peu soluble dans l'eau qu'elle colore en jaune clair.

De même, les analyses de Polacci et Salomone conduisent à admettre que l'acide azulmique est uniquement un polymère de l'acide cyanhydrique.

L'alzumine, que nous nous sommes proposé d'étudier, se présentait sous l'aspect d'un produit noir de couleur de suie à reflets brunâtres. Elle dégagait une très forte odeur d'ammoniaque.

1. Lescœur et Rigaut : *C. R.*, 89-310-1879.

2. Gay-Lussac : *Ann. Chim. Phys.*, 95-136-1815.

3. J. de Girard : *C. R.*, 83-344-1876.

Dans sa masse on remarquait des points plus brillants, qui paraissaient cristallisés.

Nous avons préparé pour nos recherches des échantillons aussi homogènes que possible en faisant des prélèvements en plusieurs points de la masse et en mélangeant après pulvérisation ces différentes portions.

Il était important de nous rendre compte tout d'abord de la nature des impuretés qui pouvaient souiller notre matière première, puisqu'il s'agissait d'un produit industriel.

Nous avons calciné une prise d'essai de 40 grammes de substance pour faire l'analyse quantitative du résidu minéral. La quantité de cendres obtenue est de 2 gr. 76 pour cent. Leur composition est la suivante :

Plomb exprimé en	PbO	78,61 %
Fer.....	Fe ² O ³	9,63 —
Sodium.....	CO ² Na ²	13,47 —
Total.....		103,71 %

Analyses faites sur le produit brut. — Nous avons tout d'abord effectué l'analyse élémentaire du produit brut sur 3 échantillons : le premier prélevé dans un récipient ouvert depuis deux années, le second et le troisième dans deux flacons différents ouverts au moment même de l'analyse.

Les dosages de carbone et d'hydrogène ont été effectués par les méthodes ordinaires, ceux d'azote par la méthode de Kjeldahl avec addition à la fin de l'opération de permanganate de potasse pour achever l'attaque.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

ECHANTILLONS	C %	H %	N %	RÉSIDU %
I	36,73	5,08	41,20	3,40
II.....	37,30	4,81	39,51	2,74
III.....	37,10	4,85	40,51	1,98

Il est à remarquer que les 3 échantillons présentent des compositions assez voisines : on peut donc admettre la composition type suivante résultant de la moyenne de ces 3 analyses.

C.....	37,04 %
H.....	4,91
N.....	40,40
O.....	14,95
Résidu.....	2,70

Le calcul du pourcentage des éléments en faisant abstraction du résidu donne les chiffres suivants :

C.....	38,06 %
H.....	5,04
N.....	41,52
O.....	45,36

Ces résultats ne conduisent à aucune formule simple.

Comme le produit brut pouvait être humide, il nous a paru intéressant de doser les éléments après avoir éliminé les produits volatils soit par le vide sulfurique soit à l'étuve à 100°.

Analyses après élimination des matières volatiles dans le vide sulfurique. — Les 3 échantillons placés dans le vide sulfurique ont perdu après un mois :

I	II	III	MOYENNE
6,88 %	7,10 %	6,88 %	6,95 %

Les échantillons n'étaient pas encore parvenus à poids constant mais les écarts entre deux pesées étaient très faibles. En effet les produits pesés à 1 mois d'intervalle après séjour dans le vide sulfurique avaient perdu seulement :

I	II	III
0,78 %	0,96 %	0,74 %

Les dosages des éléments dans ces produits ont donné :

ECHANTILLONS	O %				
	C %	H %	N %	PAR DIFFERENCE	RÉSILU %
I.....	39,37	4,10	43,05		3,37
II.....	39,66	4,01	42,73		2,61
III.....	39,89	4,08	44,36		2,51
Moyenne.....	39,64	4,06	43,38	10,09	2,83

Si on admet que la perte subie correspond uniquement à un départ d'eau, on peut calculer le pourcentage moyen des éléments, abstraction faite du résidu obtenu dans la combustion, de la façon suivante :

C.....	38,07	38,07 %
H { dosé	3,89	} 4,63
de H ² O.....	0,74	
N.....	41,66	41,66
O { calculé.....	9,69	} 15,62
de H ² O	5,93	

Analyse après élimination des matières volatiles par la chaleur à 100°. — Les prises d'essai ont séjourné dans l'étuve à 100°, jusqu'à ce que la variation de poids soit très faible. Nous avons reconnu qu'il était encore impossible d'obtenir un poids constant. Cependant à partir d'un certain moment la perte n'est plus que de quelques milligrammes pour cent à l'heure. C'est ce moment que nous avons choisi pour effectuer nos prélèvements. Les pertes ont été de :

I	II	III	MOYENNE
7,14 %	5,01 %	6,79 %	6,31 %

Cette perte, on le voit, est du même ordre que celle observée dans le vide sulfurique.

Les dosages nous ont fourni les résultats suivants:

ECHANTILLONS	C %	H %	N %	O %	
				PAR DIFFÉRENCE	RÉSIDU %
I.....	39,83	4,07	42,73		3,23
II.....	39,44	3,92	41,60		2,68
III.....	39,30	4,02	42,89		2,37
Moyenne.....	39,52	4,00	42,40	11,32	2,76

En effectuant sur ces résultats les mêmes calculs que sur ceux provenant des analyses après action du vide sulfurique, on obtient:

C.....	38,16	38,16 %
H { dosé	3,86	} 4,53
de H ² O.....	0,67	
N.....	40,94	40,94
O { calculé.....	10,93	} 16,35
de H ² O.....	5,42	

L'ensemble de ces résultats analytiques ne permet pas d'admettre pour le produit brut une composition qui le rapproche d'un produit défini. En particulier la différence est notable avec les chiffres que fournirait un polymère de l'acide cyanhydrique, dont

la constitution répond à :

C.....	44,44 %
H.....	3,70
N.....	51,85

On voit de plus que la perte, soit dans le vide sulfurique, soit à 100°, paraît correspondre principalement à un départ d'eau. Toutefois, si on admet qu'elle est due uniquement à de l'eau, les chiffres calculés pour l'hydrogène sont un peu faibles; pour l'oxygène au contraire ils sont élevés. Pour le produit traité à 100°, on remarque encore que le pourcentage d'azote s'est abaissé. Il faut donc penser qu'il y a simultanément perte d'ammoniaque en quantité très faible. Dès la température ordinaire, d'ailleurs, on constate que le produit dégage une odeur ammoniacale.

On ne peut tirer de l'analyse de ce composé qu'une seule conclusion. C'est qu'il s'agit vraisemblablement d'un mélange assez complexe de substances formées au cours de la polymérisation de l'acide cyanhydrique ou bien encore résultant d'une altération ultérieure.

Cette remarque nous a incité à faire l'analyse immédiate.

ANALYSE IMMÉDIATE. — Polacci (1) avait déjà essayé de séparer les différents polymères pouvant exister par la chaleur. Il chauffait les produits à des températures croissantes jusqu'à 500°. Il n'obtint dans ces conditions que de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque. Armand Gautier (2) se proposa d'isoler les divers constituants formés dans la polymérisation d'un acide cyanhydrique obtenu à partir du cyanure de mercure. Il retira de la masse cinq parties: 1° une portion volatile à 100°, qui contient un peu d'eau, d'ammoniaque et de cyanure d'ammonium, représentant 2,2 pour cent; 2° une partie soluble dans l'alcool à 99° donnant une solution rousse, qui cristallise en houppe, dont la quantité est très faible, 3° une portion soluble dans la potasse étendue donnant une solution très brune, qui précipite après quelque temps par l'acide chlorhydrique en flocons légers et laisse en solution un ou plusieurs corps azotés; 4° une partie considérable insoluble dans la potasse étendue, soluble à froid dans la potasse concentrée, dans l'acide azotique du commerce, dans l'acide sulfurique :

1. Eg. Polacci: *Boll. chim. Farm.*, 46-237-1907.

2. Arm. Gautier: *Ann. Chim. Phys.*, 4-19-156-1869

ces solutions précipitent par addition d'une grande quantité d'eau. 5° enfin une faible partie de consistance poisseuse insoluble dans les acides concentrés.

C'est la quatrième partie représentant la majeure quantité du produit brun total de polymérisation qu'Armand Gautier a étudié avec le plus de soin et dont nous avons rapporté l'analyse plus haut.

Nous avons tout d'abord suivi la méthode, indiquée par Arm. Gautier, qui nous a fourni les mêmes résultats que lui : cependant au cours des séparations, nous avons remarqué que certains réactifs employés n'étaient pas sans action sur les produits de polymérisation. Ainsi la potasse donne naissance à un dégagement d'ammoniaque ; les acides mettent en liberté de l'acide cyanhydrique. Nous avons alors tenté une séparation uniquement basée sur l'emploi de dissolvants neutres.

A la suite de nombreux essais, nous avons fait choix comme dissolvants de l'éther, du cyanure de méthyle et de l'eau.

L'éther avait déjà été indiqué par Lange (1), Wippermann (2), Lescœur et Rigaut (3) pour dissoudre un produit cristallisé formé dans la polymérisation de l'acide cyanhydrique.

Nous avons pensé employer le cyanure de méthyle, parce que ce liquide possède une fonction nitrile. Comme il était vraisemblable, à priori, que certains produits de polymérisation renfermaient également cette fonction, il fallait s'attendre à ce que le cyanure de méthyle soit un bon dissolvant. En fait, il ne peut dissoudre qu'une partie seulement, soit 11 pour cent de la substance totale de polymérisation.

Enfin les produits de transformation de l'acide cyanhydrique donnent avec l'eau une solution partielle, jaune à froid, brune à chaud. Cette remarque nous a conduit à utiliser également ce dissolvant dans le cours de nos séparations.

Le procédé d'analyse immédiate a été le suivant :

Le produit total de polymérisation est épuisé par le cyanure de méthyle à chaud. On obtient de la sorte une solution très colorée en brun rouge, qui est fluorescente.

1. Lange : *Berichte*, 6-99-1873.

2. Wippermann : *Berichte*, 7-767-1874.

3. Lescœur et Rigaut : *C. R.*, 89-310-1879.

Bull. Soc. Chim., 34-473-1880.

La substance soluble dans le cyanure de méthyle est partiellement soluble dans l'éther : le produit, dissous dans ce liquide, est un corps bien cristallisé.

La partie insoluble dans le cyanure de méthyle est épuisée ensuite par l'eau bouillante.

Il se forme une solution et il reste un résidu.

De la sorte, nous avons donc isolé quatre fractions :

1° Soluble dans le cyanure de méthyle et dans l'éther, soit 2 pour cent de la masse totale.

2° Soluble dans le cyanure de méthyle et insoluble dans l'éther (9 pour cent).

3° Insoluble dans le cyanure de méthyle et l'éther mais soluble dans l'eau (28 pour cent).

4° Insoluble dans le cyanure de méthyle, l'éther et l'eau (61 pour cent).

Fraction soluble dans le cyanure de méthyle et dans l'éther.

— Des quatre fractions, celle, qui est soluble dans le cyanure de méthyle et dans l'éther, renferme seule un produit cristallisé.

Nous nous sommes attaché tout spécialement à son étude. Elle fait l'objet des chapitres suivants.

Fraction soluble dans le cyanure de méthyle et insoluble dans l'éther. — Cette fraction est constituée par une masse noire brune, non pulvérulente mais agglomérée.

Sous l'influence de la chaleur, elle dégage des vapeurs blanches à odeur d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique en même temps qu'un produit noir prend naissance. Elle est soluble dans l'eau en donnant un liquide jaune neutre. Cette solution s'altère, il se forme un dépôt noir. Elle ne précipite pas par l'azotate d'argent. Par les acides, on obtient une solution jaune, qui dégage à chaud de l'acide cyanhydrique ; avec les bases, une solution jaune brun qui, à chaud, donne de l'ammoniaque.

L'analyse de cette substance a donné les résultats suivants :

	TROUVÉ	THÉORIE POUR $C^{52}H^{116}N^{37}O^{46}$
C.....	31,03 %	31,29
H.....	5,77	5,81
N.....	26,05	25,97
O, par différence	37,15	36,91

Les chiffres trouvés, on le voit, ne conduisent pas à une formule simple.

Fraction insoluble dans le cyanure de méthyle et l'éther mais soluble dans l'eau. — La substance est couleur rouille et pulvérulente. Par la chaleur, elle dégage des vapeurs blanches à odeur ammoniacale. Il reste un résidu noir.

La solution dans l'eau est jaune faible : elle ne précipite pas par l'azotate d'argent.

Ce produit est un peu soluble dans l'alcool.

Les acides le dissolvent en une liqueur jaune orangé ; à chaud, ils dégagent de l'acide cyanhydrique. La solution sulfurique donne un précipité brun par l'azotate d'argent, insoluble dans l'acide azotique. Les bases le dissolvent également en orangé foncé ; à chaud, elles dégagent de l'ammoniaque.

Par son aspect extérieur et certaines de ses propriétés, cette fraction fait penser au corps décrit par Lescœur et Rigaut (1) comme étant $(\text{HCN})^3\text{H}^2\text{O}$. Toutefois, sa composition est différente. Il ne paraît même pas répondre à une formule simple, ainsi que le montrent les analyses ci-dessous :

	TROUVÉ			THÉORIE POUR	
	I	II	MOYENNE	$(\text{HCN})^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$	$\text{C}^{29}\text{H}^{44}\text{N}^{23}\text{O}^{18}$
C.....	34,26 %	34,85	34,55	36,36	34,73
H.....	4,44	4,29	4,36	5,05	4,39
N.....	32,05		32,05	42,42	32,13
O, par différence ...			29,04	16,17	28,74

Fraction insoluble dans l'eau, le cyanure de méthyle et l'éther. — C'est une substance noire, pulvérulente, amorphe, insoluble dans l'eau, le cyanure de méthyle, l'éther, l'alcool.

Sous l'influence de la chaleur, il se dégage de l'ammoniaque et du cyanogène.

Les acides la dissolvent: la liqueur ainsi obtenue est rouge brun. Il ne se forme pas d'acide cyanhydrique. L'eau ajoutée en excès à cette solution donne naissance à un précipité brun foncé.

Les alcalis concentrés ou dilués fournissent une solution brun noire très colorée. Ils dégagent à chaud de l'ammoniaque.

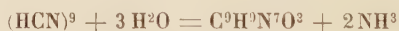
1. Lescœur et Rigaut : *Bull. Soc. Chim.*, 34-473-1880.

Le dosage des éléments a donné les résultats suivants :

	TROUVÉ	THÉORIE POUR C ⁹ H ⁹ N ⁷ O ³
C.	39,87 %	41,06
H.	4,17	3,42
N.	37,43	37,26
O, par différence.	18,83	18,25

La composition de ce produit paraît donc voisine de C⁹H⁹N⁷O³. Cette dernière substance peut être considérée comme dérivant d'un corps de formule (HCN)⁹ dans lequel 2 atomes d'azote trivalent ont été remplacés par 3 atomes d'oxygène bivalent. L'étude du produit cristallisé, soluble dans l'éther, nous montrera que, chauffé en présence d'air, il se décompose en donnant une substance d'aspect et de propriétés identiques à celle dont nous nous occupons actuellement. On peut également le considérer, ainsi que nous le verrons, comme résultant de l'altération d'un polymère de l'acide cyanhydrique sous l'influence de l'oxygène, qui vient remplacer en partie l'azote dans la molécule. Dans ce dernier cas, de plus, ce phénomène se complique d'une perte d'ammoniaque.

En résumé, cette dernière fraction paraît constituée par un produit d'altération d'un polymère de l'acide cyanhydrique sous l'influence de l'oxygène de l'air ou de l'eau. En effet, en présence d'humidité la formule de réaction pourrait, dans le cas présent, s'exprimer ainsi :



Cette formule explique en même temps la formation du produit d'altération et l'odeur ammoniacale que dégage la masse totale de polymérisation.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU COMPOSÉ CRISTALLISÉ ISOLÉ AU MOYEN DE L'ÉTHÉR

Le composé cristallisé, extrait de la masse totale de polymérisation, avait déjà été étudié par Lange (1), Wippermann (2), Lescœur et Rigaut (3).

Lange, ainsi que Wippermann, avaient provoqué, comme nous l'avons indiqué plus haut, la transformation de l'acide cyanhydrique au moyen de l'épichlorhydrine. Lescœur et Rigaut avaient fait agir le cyanure de potassium sur l'acide cyanhydrique.

Par l'action de l'éther bouillant sur le produit total de polymérisation, on obtient une solution qui laisse déposer par évaporation une substance bien cristallisée toujours plus ou moins colorée en brun. Lescœur et Rigaut ont analysé le produit ainsi obtenu.

Lange puis Wippermann ont tenté de purifier ce produit en opérant de la façon suivante :

Ils ont mis à profit la grande solubilité de ce corps dans l'eau bouillante et sa faible solubilité dans l'eau froide.

Les cristaux, recueillis après évaporation de l'éther, étaient dissous dans l'eau bouillante ; la solution décolorée par le noir animal était refroidie rapidement dans l'eau glacée. On n'obtient ainsi que de petites quantités de substances incolores. Si on cherche à préparer des quantités plus importantes, le produit se précipite toujours faiblement coloré en jaune.

Nous avons suivi exactement la méthode d'extraction et de purification indiquée par Lange et par Wippermann.

Par l'extraction à l'éther, nous sommes parvenu à obtenir

1. Lange : *Berichte*, 6-99-1873.

2. Wippermann : *Berichte*, 7-767-1874.

3. Lescœur et Rigaut : *C. R.*, 89-310-1879.

Bull. Soc. chim., 34-473-1880.

parfois des cristaux assez gros teintés de rose. La plupart du temps les cristaux obtenus sont très colorés en brun (1).

La méthode de purification ne nous a jamais permis d'obtenir des produits incolores bien que nous ayons effectué plusieurs cristallisations successives.

Le tableau ci-dessous résume les résultats analytiques trouvés par les divers auteurs :

	— LANGE	— WIPPERMANN	— LESCOEUR ET RIGAUT	— THÉORIE POUR HCN
C.....	45,60	45,12	43,96	44,44
H.....	4,90	4,51	3,80	3,70
N.....	52,48	51,55	51,13	51,85
Total.....	102,68	101,18	97,89	99,99

Salomone (2) avait extrait par l'éther d'une azulmine, provenant d'une décomposition explosive de l'acide cyanhydrique, un produit cristallisé en prismes incolores. Ce produit, très soluble dans l'éther et la benzine mais insoluble dans l'eau et l'alcool, semble être tout à fait différent de ceux analysés par les auteurs précédents. L'analyse indique qu'il s'agit d'un corps répondant à une formule brute $(HCNO)^n$.

	— TROUVÉ	— THÉORIE POUR $HCNO$
C.....	27,84	27,91
H.....	2,41	2,32
N.....	32,63	32,55
O.....	37,12	37,23

Nous n'avons pas constaté la présence de ce corps dans l'azulmine, que nous avons étudiée.

Les produits, que nous avons purifiés par la méthode de Lange et de Wippermann, nous ont fourni les résultats suivants :

— PRISE D'ESSAI	— C TROUVÉ	— H TROUVÉ	— C %	— H %
0,2906	0,4816	0,1136	45,22	4,33
0,3428	0,5632	0,1492	44,80	4,83
0,2345	0,3922	0,0910	45,68	4,31

Les dosages de carbone et d'hydrogène ont été effectués par

1. Ces cristaux roses présentaient un seul point d'altération notable à l'endroit où ils étaient en contact avec le verre du ballon dans lequel se faisait l'épuisement.

2. Salomone : *Gazz. chim. Ital.*, 42-1-617-1912

les méthodes usuelles de l'analyse organique. L'azote a été dosé par deux méthodes différentes :

La méthode de Dumas et celle de Kjeldahl.

Nous avons obtenu les résultats suivants pour l'azote :

MÉTHODE DE DUMAS.					
PRISE D'ESSAI	VOLUME D'AZOTE MESURÉ	TEMPÉRATURE DU GAZ	TEMPÉRATURE AMBIANTE	PRESSIION	AZOTE %
0,0420	18,4	19	18,5	765,7	50,42
0,0954	43,5	20	21,5	753	50,60
0,1022	46,6	22	20,5	753	50,77
Moyenne					50,59

MÉTHODE DE KJELDAHL.		
PRISE D'ESSAI	AZOTE TROUVÉ	AZOTE %
0,3018	0,1513	50,16
0,2390	0,1211	50,68
0,2224	0,1138	51,21
0,2348	0,1162	49,50
Moyenne		50,38

La moyenne des dosages de l'azote est donc de 50,48 0/0.

Nous avons aussi dosé les éléments dans quelques échantillons de cristaux obtenus par évaporation de leur solution éthérée. Voici les résultats de nos analyses :

PRISE DESSAI	C TROUVÉ	H TROUVÉ	C %	H %	N % PAR DIFFÉRENCE
0,2672	0,4540	0,0992	46,33	4,12	49,55
0,2514	0,4308	0,0992	46,72	4,38	48,90
0,2078	0,3448	0,0856	44,85	4,57	50,58

L'examen de ces différents tableaux montre qu'aucun de ces résultats ne permet de conclure à une formule simple. La proportion des éléments s'écarte notablement de celle entrant dans la composition de l'acide cyanhydrique. Nous avons donc été conduit à examiner d'une façon plus minutieuse la purification de ce produit.

PURIFICATION ET ANALYSE DU PRODUIT CRISTALLISÉ. — La méthode, à laquelle nous nous sommes arrêté, est basée sur les remarques suivantes :

La précipitation du polymère par refroidissement de sa solu-

tion aqueuse, saturée à chaud et traitée par le noir animal, donne ainsi que nous l'avons noté plus haut un produit toujours faiblement coloré. Au contraire, les eaux-mères de cette première cristallisation concentrées en présence de noir animal fournissent par refroidissement rapide dans l'eau glacée une substance tout à fait incolore. Il est utile d'isoler très rapidement cette substance des eaux-mères, qui la baignent, et de la sécher aussitôt.

Si on n'observe pas cette précaution, elle ne tarde pas à s'altérer en jaunissant. Nous avons préparé aisément par cette méthode plus de 100 gr. de produit incolore.

Nous avons analysé cette substance. L'azote a été dosé par la méthode de Kjeldahl.

PRISE D'ESSAI	C TROUVÉ	H TROUVÉ	N TROUVÉ	C %	H %	N %	TOTAL
I { 0,2736	0,4480	0,0992		44,65	4,02		
I { 0,2735			0,1411			51,60	
II { 0,2209	0,3580	0,0910		44,23	4,57		
II { 0,2689			0,1404			52,21	
III { 0,2068	0,3380	0,0897		44,57	4,81		
III { 0,2987			0,1556			52,12	
Moyenne.....				44,48	4,46	51,97	100,91
Théorie pour HCN				44,44	3,70	51,85	99,99

Ces résultats se rapprochent beaucoup plus que les précédents de la formule de l'acide cyanhydrique. Les chiffres pour l'hydrogène restent un peu élevés, mais ceux concernant le carbone et l'azote sont suffisamment approchés pour permettre d'assigner à ce corps la formule de l'acide cyanhydrique.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE. — La grandeur moléculaire de ce polymère n'avait pas été déterminée. Wippermann (1) avait conclu de sa décomposition par l'acide chlorhydrique ou la baryte, sur laquelle nous reviendrons plus loin, que sa formule devait être $(HCN)^3$. Aucune mesure directe de la grandeur moléculaire n'avait été entreprise.

Nous avons tout d'abord pensé utiliser la méthode cryoscopique pour cette détermination, mais les liquides cryoscopiques usuels tels que l'eau, la benzine sont trop mauvais dissolvants de ce corps pour permettre d'employer cette méthode.

Nous avons dû recourir à l'ébullioscopie.

1. Wippermann : *Berichte*, 7-767-1874.

L'altération très rapide à chaud de la solution aqueuse du produit nous a fait rejeter à priori l'emploi de l'eau comme dissolvant.

Pour l'éther, la solubilité est encore trop faible à l'ébullition.

ESSAIS ÉBULLIOSCOPIQUES DANS LE CYANURE DE MÉTHYLE.
— *Détermination de la constante ébullioscopique du cyanure de méthyle.* — Le cyanure de méthyle dissout très bien ce corps. Nous l'avons utilisé.

Les chiffres donnés pour la constante ébullioscopique de ce liquide ne sont pas concordants. Bruni et Sala (1) indiquent 1.73 et Walden (2) 1.3. Nous avons donc été amené à déterminer tout d'abord la constante ébullioscopique du cyanure de méthyle que nous avons préparé et purifié. Son point d'ébullition était de 79°.

Nous avons employé comme substances d'essai de poids moléculaires connus, l'urée et la naphtylamine α soigneusement purifiées. Les points de fusion étaient exactement ceux des substances pures (urée = 132°, naphtylamine α = 50°).

QUANTITÉS EMPLOYÉES DE		DIFFÉRENCE DES POINTS D'ÉBULLITION	CONSTANTE TROUVÉE
Solvant	Substance		
Naphtylamine.	20	0,2532	1,22
	20	0,2912	1,41
	20,2	0,1784	1,44
	20	0,3540	1,30
Urée.....	20	0,364	1,21

La moyenne de ces cinq déterminations est 1,31. Ce chiffre correspond à celui indiqué par Walden.

Essai de détermination du poids moléculaire dans la cyanure de méthyle. — Nous nous sommes servi pour nos déterminations ébullioscopiques de l'appareil décrit par Beckmann (3). Voici les résultats que nous avons trouvés :

1. Bruni et Sala : *Landolt tabellen.*, p. 798-1912.

2. Walden : *Landolt tabellen.*, p. 798-1912.

3. Beckmann : *Zeitschrift für physikalische chemie*, 21-246-1896.

PRISE D'ESSAI	QUANTITÉ DE SOLVANT EMPLOYÉE	DIFFÉRENCE DE POINTS D'ÉBULLITION	POIDS MOLECULAIRE TROUVÉ
0,1630	20,2	0,16	66,2
0,2180	20,2	0,14	101,2
0,3132	20,2	0,19	107,1
0,2696	20,2	0,32	54,7
0,2469	20,2	0,19	84,4
0,2282	20,2	0,24	61,8
0,2137	20,2	0,14	99,2
0,1848	20,2	0,15	80,0
0,5042	20,1	0,54	60,9
0,2794	20,2	0,17	106,8
0,1400	20,2	0,12	75,8
0,2548	20	0,20	83,6
0,1964	19,7	0,13	100,7

Ces résultats montrent qu'on ne peut employer le cyanure de méthyle comme dissolvant. Ce liquide, en effet, ne paraît pas sans action sur le corps que nous étudions, puisque les résultats trouvés ne sont pas concordants et varient entre les chiffres théoriques correspondant à $(\text{HCN})^2 = 54$ et $(\text{HCN})^4 = 108$.

DÉTERMINATION DU POIDS MOLÉCULAIRE AU MOYEN DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE. — Devant l'insuffisance des résultats donnés par le cyanure de méthyle, nous avons été conduit à employer l'alcool méthylique, qui dissout aussi très facilement le polymère. Nous avons obtenu avec cette substance ébullioscopique des résultats aussi concordants qu'on peut en attendre de cette méthode.

La constante ébullioscopique, généralement admise pour ce liquide, est 8,4. Néanmoins, nous l'avons déterminée sur l'alcool méthylique, que nous avons employé. Ce liquide bouillait à 64° . Voici les résultats que nous avons obtenus en prenant la naphtylamine comme substance d'essai :

QUANTITÉS EMPLOYÉES DE		DIFFÉRENCE DES POINTS D'ÉBULLITION	CONSTANTE TROUVÉE
Solvant	Substance		
20	0,2190	0,065	8,4
20	0,3401	0,105	8,7
20	0,2075	0,060	8,1
Moyenne.....			8,4

Le poids moléculaire de la substance que nous étudions, nous a été fourni par les expériences suivantes:

PRISE DESSAI	QUANTITÉ DE SOLVANT EMPLOYÉE	DIFFÉRENCE DE POINTS D'EBULLITION	POIDS MOLECULAIRES TROUVÉS
0,2390	20	0,100	101,4
0,1954	20	0,070	118,4
0,2521	20	0,105	101,8

La moyenne de ces déterminations est 106.8 et la théorie pour $(\text{HCN})^4$ indique 108. On voit donc que la substance correspond à un tétramère de l'acide cyanhydrique.

CARACTÈRES PHYSIQUES ET PROPRIÉTÉS DU COMPOSÉ $(\text{HCN})^4$.

— Ce corps se présente en cristaux prismatiques incolores. Obtenus par refroidissement de la solution aqueuse, les cristaux sont petits affectant la forme de tables parallélipédiques quelquefois maclés en forme de fer de lance.

La solution alcoolique laisse déposer de plus gros cristaux : la solution étherée fournit également des cristaux de belles dimensions mais le produit obtenu par ces deux dissolvants est toujours un peu jaune.

Il fond à 179° . Pour déterminer ce point de fusion, il est nécessaire d'opérer rapidement au bloc Maquenne; lorsqu'on élève lentement la température la décomposition commence à 150° .

Parmi les dissolvants, que nous avons étudiés, l'acétone et le cyanure de méthyle sont les meilleurs. D'ailleurs, nous résumons dans le tableau ci-dessous les quelques données que nous avons à ce sujet:

DISSOLVANT EMPLOYÉ	TEMPÉRATURE	POIDS DU CORPS DISSOUS DANS 100^{cc}	QUANTITÉ DE LIQUIDE QUI DISSOUT UNE PARTIE DU CORPS
Acétone.....	15	18,12	5,5
Cyanure de méthyle.....	15	8,25	12
Alcool méthylique.....	15	6,1	16
Alcool éthylique.....	15	2,7	37
Ether.....	15	0,9	111
	15	0,3	333
Eau.....	100	15,9	6
Tétrachlorure de carbone...	15	0,12	833
Acide acétique.....	15	0,09	1 111
Ether de pétrole.....	15	0,03	3 333
Sulfure de carbone.....	15	0,02	5 000
Chloroforme.....	15	0,016	6 250
Benzine.....	15	0,004	25 000

La solution aqueuse est neutre aux réactifs colorés. Elle s'altère en quelques heures: un précipité floconneux brun apparaît.

En solution dans l'alcool éthylique, le polymère est inactif sur la lumière polarisée, ce qui est en accord avec sa formule de constitution, qui ne renferme pas de carbone asymétrique.

Il ne s'altère pas à la lumière, pourvu qu'il soit bien sec: au contraire, s'il est encore humide, il se forme une substance noire.

Action de la chaleur. — Wippermann (1), indique que la substance cristallisée, isolée au moyen de l'éther, commence à noircir vers 140°. A 180° elle fond en un liquide huileux, qui se solidifie par refroidissement. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle produit une petite explosion avec dégagement d'acide cyanhydrique. Le résidu est brillant et noir: il paraît identique à la substance formée dans la décomposition de l'acide cyanhydrique.

Nous avons chauffé en tube scellé dans le vide 1 gr. du produit. Voici les phénomènes qu'on observe:

A 100°, la substance ne change pas notablement d'aspect même chauffée pendant 36 heures.

Elle devient seulement un peu jaune gris.

Maintenue à 150° pendant 30 heures, elle présente après ce temps une couleur nettement grise en même temps qu'apparaît dans la partie froide du tube un sublimé bien cristallisé très peu abondant. Ce sublimé paraît constitué par le polymère lui-même. Il possède le même aspect cristallisé et le même point de fusion.

A température plus élevée, il se produit une décomposition rapide. Il se forme un sublimé, qui est constitué alors par du cyanure d'ammonium.

Si ce composé est chauffé à l'air, les phénomènes observés sont les mêmes.

A 100° la perte de poids après 6 heures n'est que de 0 gr. 08 pour cent et le produit est devenu seulement légèrement gris.

A 180°, il noircit et dégage des vapeurs ammoniacales et cyanhydriques. Cette réaction a lieu avec projection de substance: elle est exothermique. Le produit perd dans cette décomposition 24.26 pour cent de son poids: le résidu obtenu est noir et pa-

1. Wippermann: *Berichte*, 7-767-1874.

rait s'altérer rapidement à l'air. En effet, placé pendant une heure dans une étuve chauffée à 100° , il a absorbé 0 gr. 87 % de son poids (1). Par ses caractères extérieurs, il rappelle, ainsi que nous l'avons signalé au chapitre précédent, le produit insoluble isolé de la masse totale de polymérisation.

Le dosage des éléments dans cette substance, épuisée à l'éther puis séchée à poids constant, a donné :

	TROUVÉ			THÉORIE POUR $C^{48}H^{39}N^{43}O^3$
	I	II	MOYENNE	
C.....	45,99 %	45,24	45,61	45,49
H.....	3,18	3,25	3,21	3,08
N.....	47,84	47,32	47,58	47,63
O.....			3,60	3,79

La formule correspondrait donc à $C^{48} H^{39} N^{43} O^3$. Elle peut être considérée comme résultant de $(HCN)^n$; dans ce polymère, deux atomes d'azote trivalent auraient été remplacés par 3 atomes d'oxygène divalent et il y aurait eu concurremment départ de trois molécules d'ammoniaque.

Pour étudier de plus près cette décomposition, nous l'avons effectuée dans un courant d'hydrogène pur et sec, en chauffant pendant une demi-heure à $175-180^{\circ}$ la substance contenue dans un petit ballon.

Le courant gazeux traverse successivement une solution à 5 pour cent d'acide sulfurique, puis une solution de soude au dixième. On retient de la sorte l'ammoniaque et l'acide cyanhydrique dégagés. Après avoir réuni les deux solutions, on dose l'acide cyanhydrique par précipitation à l'état de cyanure d'argent. Le liquide filtré est distillé en présence d'un excès de soude pour doser acidimétriquement l'ammoniaque.

Voici les résultats que nous avons obtenus. Les prises d'essai étaient de 1 gr. 50 environ.

	HCN %	NH ³ %
I.....	12,55	5,00
II.....	12,85	4,39

Les pesées du ballon, dans lequel la réaction s'est effectuée,

1. Millon a indiqué d'ailleurs que l'acide cyanhydrique absorbe au cours de sa polymérisation l'oxygène contenu dans l'atmosphère du récipient qui le renferme.

avant et après expérience ont indiqué les quantités de matières volatiles disparues dans cette réaction, soit :

I.....	24,28 %
II.....	23,17

La substance non volatile restant était de couleur noire pulvérulente, d'aspect rappelant celle obtenue dans la décomposition à l'air.

Le dosage des éléments dans cette substance nous a donné :

	I	II	THÉORIE POUR (HCN) ⁸ —NH ³
C.....	47,12 %	47,05	48,24
H.....	3,06	2,98	2,51
N.....	47,97	48,34	49,24

Ces proportions paraissent correspondrent à celles d'un corps (HCN)⁸ ayant perdu une molécule d'ammoniaque. En réalité le produit non volatil doit répondre à la formule (HCN)ⁿ mais à la température de formation, il se décompose en dégageant de l'ammoniaque qui est entraîné par le courant d'hydrogène.

Cette hypothèse se vérifie de la façon suivante: Lorsque la décomposition s'effectue en tube scellé dans le vide, la substance noire obtenue, bien que dégageant encore une odeur ammoniacale donne à l'analyse des proportions de carbone et d'hydrogène voisines de celles contenues dans l'acide cyanhydrique.

	TROUVÉ	THÉORIE POUR HCN
C.....	43,84 %	44,44
H.....	3,69	3,70

On voit encore que la moitié environ des matières volatiles produites est constituée par de l'acide cyanhydrique.

Décomposition totale par la chaleur dans le vide. — Nous avons imaginé la méthode suivante, qui permet de réaliser cette décomposition.

La prise d'essai est placée à l'extrémité fermée d'un tube de quartz de 40 centimètres de long et de 10 millimètres de diamètre, rempli de fragments de porcelaine calcinés.

On chauffe au moyen d'un four électrique tubulaire à résis-

tance de 25 centimètres de longueur et de 1 cent. 7 de diamètre, dont l'intérieur est en quartz.

Après avoir fait le vide dans l'appareil, le four est amené

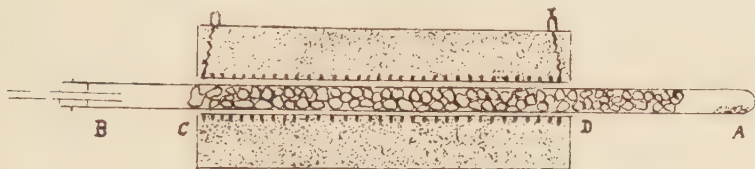


Fig. 3.

dans la partie CD du tube, que l'on porte à 1000° et qui ne doit renfermer que des fragments de porcelaine. En même temps, on refroidit A, dans lequel se trouve la substance.

On chauffe ensuite doucement cette partie du tube pour provoquer lentement la décomposition; puis on fait glisser le four de B vers A de façon à porter la substance elle-même à 1.000° , tout en maintenant une portion du tube contenant la porcelaine à cette température. Les gaz, qui se dégagent, sont extraits à la trompe et recueillis sur la cuve à mercure.

Ce dispositif permet donc de porter à 1.000° les gaz provenant de la décomposition du corps à faible température au moment même où ils se forment. Leur vitesse de passage à travers l'appareil est ralentie grâce à la résistance créée par les fragments de porcelaine.

Dans une première expérience nous avons relié directement le tube servant à la décomposition à la trompe à mercure. Le produit noir, qui se forme tout d'abord, se dissocie sous l'influence de la chaleur et se reforme dans les parties froides de l'appareil après avoir traversé la colonne chauffée à 1000° . Il obstrue les tubes de la trompe à vide; nous n'avons pu poursuivre de la sorte l'étude de la décomposition.

Pour empêcher cette recombinaison, nous avons interposé, entre le tube chauffé à 1000° et la trompe à vide, un laveur à acide sulfurique concentré, qui retenait l'ammoniaque formé. Nous avons dosé cet ammoniaque. Les autres gaz dégagés ont été recueillis et analysés.

Nous avons d'abord fait agir la potasse, qui s'unit à l'acide

cyanhydrique et au cyanogène; puis le chlorure cuivreux pour absorber l'oxyde de carbone. Ce gaz se forme par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'acide sulfurique concentré du laveur, que nous avons dû placer à la suite du tube à pyrogénéation. Ensuite, nous avons fait une combustion eudiométrique sur le résidu.

Voici les résultats obtenus:

Prise d'essai de la substance	0 ^{gr} ,3253
Ammoniaque dosé	0 ^{gr} ,143
Volume du gaz recueilli	52 ^{cc} ,09

ANALYSE

Prise d'essai du gaz	8,2
Après KOH	5,2
HCN + CN	3,0
Après Cu ² Cl ²	4,95
CO	0,25

La partie absorbable par la potasse, constituée par l'acide cyanhydrique et le cyanogène est de 3 cc. pour 8 cc. 2 c'est-à-dire 36.58 pour cent.

L'oxyde carbone se trouve dans la proportion de 0 gr. 25 pour 8 cc. 2 soit 3,04 pour cent.

Le résidu non absorbé est combustible. Son analyse eudiométrique a donné:

Pris	0,95	Volume après étincelle	1,90
Oxygène	1,60	Après KOH	1,90
Total	2,55	CO ²	0
Après étincelle	1,90	Après pyrogallol	0,55
Contraction	0,65	Donc azote	0,55

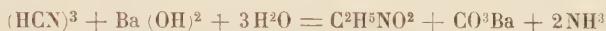
L'absence de gaz carbonique prouve que la contraction est due uniquement à la formation de l'eau provenant de la combustion de l'hydrogène libre. Elle est de 0.65 soit 27 cc. 50 % d'hydrogène. Le résidu de 0.55, qui ne renferme que de l'azote, correspond à 34 cc. 94 pour cent. On peut donc résumer ainsi la composition de ce gaz.

HCN + CN	36,58
CO	3,04
H	27,50
N	34,94
Total	102,06

D'autre part les 0 gr. 143 d'ammoniaque dosés dans la prise d'essai représentent 43.86 pour cent.

Ces résultats ne peuvent pas être utilisés pour établir la constitution de la substance: toutefois, ils indiquent les gaz qui se forment sous l'influence de la chaleur. Ils prouvent qu'il se produit non seulement des corps composés tels que l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque, mais encore de l'hydrogène libre ainsi que de l'azote.

Action des acides et des bases. — Seuls Lange et Wippermann ont étudié les réactions du polymère de l'acide cyanhydrique. Lange (1) a indiqué que le produit traité par la baryte donne naissance à de l'ammoniaque, du carbonate de baryte et du glycoçolle. La formule qui, d'après lui, rend compte de cette réaction est la suivante:



Wippermann (2) a repris ce problème. Il a fait une étude quantitative de la réaction indiquée par Lange. De plus, il a trouvé que non seulement la baryte mais encore l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique sont susceptibles de donner naissance aux mêmes produits de décomposition.

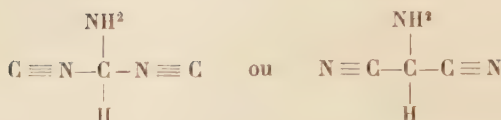
	PRODUITS DE LA DÉCOMPOSITION DUE A		CHIFFRES THÉORIQUES POUR	
	Ba(OH) ²	HCl	(HCN) ³	(HCN) ⁴
CO ²	42,62	44,20	54,32	40,74
NH ³	37,61	44,98	41,97	47,22
C ² H ⁵ NO ²	72,94		92,71	69,53

Wippermann comme Lange envisage seulement la formule (HCN)³. Selon lui, les chiffres obtenus sont aussi satisfaisants que possible, étant donné les réactions secondaires qui prennent naissance inévitablement dans toute réaction organique.

De ces expériences, il tiré des conclusions sur la constitution du corps étudié. La formule correspondrait à un trimère de l'acide cyanhydrique de formule:

1. Lange: *Berichte*, 6-99-1873.

2. Wippermann: *Berichte*, 7-767-1874.



Il préfère la deuxième formule parce qu'elle permet de considérer le polymère comme étant le nitrile de l'acide amidomalonique. Ce corps par l'action de la baryte doit donner l'acide amidomalonique; mais Baeyer (1) a montré que, par la chaleur, la solution aqueuse d'acide amidomalonique se décompose en glyocolle et anhydride carbonique. Or ce sont les produits que Wippermann décela dans la réaction.

Actions des acides dilués. — Nous avons examiné l'action des acides dilués sur le polymère de l'acide cyanhydrique. Dès la température ordinaire, il se dégage de l'acide cyanhydrique. Un papier imprégné de réactif picrosodé de M. Guignard, placé dans l'atmosphère d'un ballon contenant un mélange du polymère et d'acide sulfurique dilué ne tarde pas en effet à rougir. Sans addition d'acide la réaction est négative.

Nous avons étudié quantitativement l'action des acides étendus.

La prise d'essai d'environ 0 gr. 25, dissoute dans 500 cm. d'eau, est soumise à la distillation en présence d'un acide dilué.

L'acide cyanhydrique dégagé est reçu dans une solution de soude diluée. Il est précipité par l'azotate d'argent et dosé pondéralement après calcination du précipité.

Nous avons examiné ainsi l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

	I	II	THÉORIE POUR (HCN) ⁴
SO ⁴ H ²	25,77 %	25,56	—
HCl.....	24,59		
Moyenne.....		23,30	25,00

Ces résultats montrent que les acides dilués mettent en liberté une molécule d'acide cyanhydrique par molécule de polymère.

1. Baeyer. *Ann. Chem. Pharm.*, 131-297.

Action des bases. — Les bases donnent naissance à de l'ammoniaque par hydratation des groupements nitriles. La quantité d'ammoniaque dégagée dans la réaction correspond à celle provenant de l'hydratation de trois groupements cyanés.

Nous nous sommes servi du même appareil que pour l'étude de l'action des acides dilués. Les prises d'essai du même ordre (0 gr. 25 environ) sont dissoutes dans l'eau et traitées par un excès de soude diluée ou de baryte. L'ammoniaque produit est recueilli dans une solution d'acide normal. Un titrage acidimétrique en présence d'hélianthine permet de déterminer cette quantité d'ammoniaque.

La formation de l'ammoniaque est lente: aussi faut-il distiller longtemps pour que la réaction soit complète.

Les résultats, que nous avons obtenus, sont les suivants exprimés en NH^3 :

	I	II	THÉORIE POUR (HCN) ¹
Ba (OH) ²	47,75 %		47,83
NaOH.....	46,19		45,66
Moyenne.....		46,83	47,22

Nous avons étudié tout spécialement l'action de la baryte. Nous avons suivi, pour cela, la méthode décrite par Lange et par Wippermann. Elle consiste à chauffer à l'ébullition pendant plusieurs heures une solution du polymère dans l'eau de baryte, puis à isoler et à identifier les produits formés.

Nous avons opéré sur des prises d'essai variant de quelques décigrammes pour doser l'ammoniaque jusqu'à 10 grammes pour isoler les substances solides, qui prennent naissance.

La solution du polymère dans l'eau de baryte à chaud se colore tout d'abord en jaune puis en rouge, mais reste limpide. Un peu avant d'atteindre l'ébullition, il se forme un précipité et l'ammoniaque commence à se dégager. La liqueur surnageant le précipité est jaune citron. Nous avons maintenu l'ébullition pendant 20 heures; un réfrigérant à reflux empêchait l'évaporation du liquide.

Le précipité, recueilli après filtration, est de couleur jaune rouille. Son poids est double de celui du polymère mis en réaction.

Nous l'avons analysé.

Sa solution chlorhydrique aqueuse, traitée par l'éther, abandonne à celui-ci une substance cristallisée, que nous avons identifiée à l'acide oxaliques à $2\text{H}^2\text{O}$.

	TROUVÉ	THÉORIE POUR (COOH) $_2$ — $2\text{H}^2\text{O}$
Perte dans le vide	28,80 %	28,54
C	19,23	19,04
H	5,04	4,76

Le précipité contient un peu de carbonate de baryte. Nous avons trouvé les résultats suivants pour le gaz carbonique.

	CO $_2$	CO $_3$ Ba CALCULÉ	Ba CALCULÉ
I	2,16 %	9,67	6,72
II	2,12	9,49	6,60

Le dosage du baryum dans le précipité a donné :

	I	II
Ba	56,94 %	56,93

Ces résultats permettent d'établir ainsi la composition du précipité.

(COO) $_2$ Ba, H $_2$ O	89,18
CO $_3$ Ba	9,58
H $_2$ O (perte à 100°)	1,18
	99,94

Après filtration de la substance insoluble, nous avons éliminé l'excès de baryte ainsi que l'ont indiqué Lange puis Wippermann au moyen d'un courant de gaz carbonique, qui sépare du carbonate de baryte. La liqueur filtrée a été évaporée, le résidu dissous dans une faible quantité d'eau, puis précipité par l'acétone en grand excès. On a obtenu ainsi une substance cristallisée blanche, qui contient encore un peu de baryum décelable seulement par l'acide sulfurique. Cette substance présente les caractères du glycocolle. Elle fournit un sel de cuivre bleu, soluble

dans l'eau; qui répond aux caractères du glycollate de cuivre. A l'analyse, elle correspond à un mélange de glycollate et de glycollate de baryum, ainsi que le montrent les dosages ci-dessous :

	TROUVÉ			THÉORIE POUR $C^{30}H^{73}N^{15}O^{30}Ba$
	I	II	MOYENNE	
C.....	28,00 %	28,50	28,25	28,56
H.....	5,78	5,77	5,77	5,79
N.....	16,73		16,73	16,66
Ba.....	11,06		11,06	10,87
O.....			38,19	38,10

La formule $C^{30}H^{73}N^{15}O^{30}Ba$ peut être envisagée comme celle d'un mélange d'une molécule de glycollate pour 13 de glycollate soit 22.64 pour cent de glycollate de baryum. Si on substitue, en effet, au baryum les deux hydrogènes qu'il remplace dans le glycollate, la formule se simplifie ainsi :



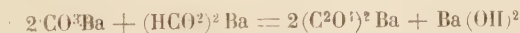
c'est précisément celle du glycollate.

CONSTITUTION DU POLYMÈRE. — Wippermann (1) pensait, ainsi que nous l'avons indiqué, que le polymère correspondait à l'aminopropane dinitrile. Cette formule de constitution est en désaccord avec le poids moléculaire de ce corps. De plus, elle ne rend pas compte de l'ensemble de ses réactions sur les acides et sur les bases.

Il semblerait plutôt que ce polymère correspondrait au cyanhydrate de l'aminopropane dinitrile. La réaction avec la baryte pourrait s'exprimer ainsi :



Une réaction secondaire interviendrait entre le carbonate de baryte et le formiate pour donner naissance à de l'oxalate de baryte d'après la réaction :



1. Wippermann : *Berichte*, 7-767-1874.

Ce mode de production des oxalates, dans d'autres conditions il est vrai, est bien connu. Il forme la base de la préparation des oxalates alcalins par le procédé Goldschmidt (1) et par le procédé Feldkamp (2). Nous avons constaté d'ailleurs qu'une solution d'acide formique maintenue pendant plusieurs heures à l'ébullition en présence de carbonate de baryte donne naissance à un peu d'oxalate.

RÉACTIONS D'IDENTITÉ. — Le polymère ne précipite pas à froid immédiatement par l'azotate d'argent en solution neutre. En présence d'acide, la liqueur se trouble lentement à froid: un précipité de cyanure d'argent apparaît rapidement à chaud.

L'addition à froid d'une solution de sulfate de cuivre à celle du polymère développe une coloration violette fugace. Celle-ci se transforme en coloration jaune puis un précipité brun prend naissance.

L'acétate de cuivre en solution alcoolique donne immédiatement un précipité rouge brun semblable à celui fourni par le sulfate de cuivre, dont la composition est la suivante :

	I	II	MOYENNE	THÉORIE POUR $C^4H^2N^4Cu$
C.....	20,63	20,35	20,49	20,50
H.....	1,24	1,26	1,25	1,28
N.....	23,64		23,64	23,91
Cu.....	53,94	54,02	53,98	54,30

Cette substance noircit sous l'influence de la chaleur. Il se dégage en même temps une odeur rappelant les carbylamines. Elle est soluble dans l'acide sulfurique dilué ou dans l'acide chlorhydrique en solution jaune. Il se dégage de l'acide cyanhydrique.

La soude à froid ne dissout pas ce corps. A chaud elle met de l'ammoniaque en liberté. L'ammoniaque lui-même le dissout en une liqueur vert-bleue.

1. Robine et Lenglen: *Rev. Générale Chim., pure et appliquée*, 8-217-1905.

2. Feldkamp: *Rev. Chim. Indus.*, 17-107-1906.

Si l'action de l'acétate de cuivre a lieu sur $(\text{HCN})^4$, cristallisé, on obtient d'abord une coloration violette fugace.

Par la potasse alcoolique et le chloroforme sur le polymère, on développe à chaud l'odeur de carbylamine.

Le réactif iodoioduré ne donne lieu à aucune réaction à froid; à chaud, il se dégage de l'acide cyanhydrique en même temps que la liqueur est décolorée.

L'iodobismuthate de potasse donne à froid en solution aqueuse un précipité brun très abondant.

L'iodomercurate et le bichlorure de mercure ne produisent aucune précipitation.

CHAPITRE IV

SUR LA TOXICOLOGIE DU POLYMÈRE

L'acide cyanhydrique, absorbé par la voie buccale, est toxique pour l'homme à la dose totale de 0 gr. 05 à 0 gr. 07. Son polymère est-il également très toxique et a-t-il les mêmes propriétés physiologiques?

Rien, à notre connaissance, n'a été publié à ce sujet. Par contre, les travaux qui ont pour objet des corps voisins, les nitriles, sont assez nombreux.

L'étude physiologique de l'acide cyanhydrique a été faite plus particulièrement par Claude Bernard (1), Hoppe Seyler (2), Geppert (3), Nothnagel et Rossbach (4), Grehant (5), etc..., etc.

Pietro Giascosa (6), examina les nitriles aromatiques.

Heymans et Nasoin (7) ont étudié un certain nombre de dinitriles et ont prouvé l'action antidote de l'hyposulfite de soude.

Lang (8) montra que les dinitriles ingérés par la voie gastrique se retrouvent surtout dans l'urine à l'état de sulfocyanure alcalin.

1. Claude Bernard : Leçons sur les effets des substances toxiques et médicamenteuses.

2. Hoppe Seyler : Physiologische chemie.

3. Geppert : *Schmidt's Jahresbericht*, 224-136-1889.

4. Nothnagel et Rossbach : Nouveaux éléments de matière médicale et thérapeutique.

5. Grehant : *Bull. de l'Acad. de Médecine*, 18 fév. 1890.

6. Pietro Giascosa : *Revista di chim. méd., e Farmaceutica*. Fév. 1884.

7. Heymans et Nasoin : *Arch. pharmacody.* III, 77-1897. — VII, 297-1900.

8. Lang : *Arch. für Exp. Path. und Pharm.*, 36-77-1895.

Verbrugge (1) détermina que les nitriles normaux de la série grasse et de la série aromatique sont très toxiques. Il mit également en évidence que l'action antidote de l'hyposulfite de soude est due à la formation de sulfocyanures qu'il caractérisa dans les urines.

Fiquet (2) prouva que la toxicité des nitriles varie avec la complexité moléculaire. Les fonctions telles que COOH , introduites dans la molécule, diminuent considérablement les propriétés nocives des nitriles.

Meurice (3) a étudié l'intoxication par les nitriles chez les oiseaux. Il a déterminé de plus le pouvoir antitoxique de l'hyposulfite de soude et de certains métaux lourds chez le lapin, le pigeon et la grenouille.

Reid-Hunt (4) s'attacha plus spécialement à l'étude des aminonitriles.

Desgrez (5) a prouvé que les nitriles non saturés sont les plus toxiques.

Enfin, Eugène de Somer (6) fit l'étude toxicologique du nitrile malonique et montra que l'hyposulfite de soude a vis-à-vis de ce corps une action antidote.

La plupart des essais ont été effectués au moyen d'injections intraveineuses ou encore d'injections sous-cutanées.

ESSAI DE TOXICITÉ DU POLYMÈRE PAR VOIE SOUS-CUTANÉE. — On emploie surtout cette seconde méthode lorsqu'on prend le cobaye comme animal d'expérience. C'est lui que nous avons également choisi mais nous n'avons pu étudier de façon suffisante l'action toxicologique du polymère par la voie sous-cutanée. Cette substance est peu soluble dans les liquides inoffensifs. On ne peut donc préparer sous un faible volume des solutions toxiques suffisamment concentrées.

Nous avons toutefois essayé d'employer des solutions alcooliques faibles.

1. Verbrugge: *Arch. pharmacody*, V, 161-1899.
2. Fiquet: *Arch. pharmacody*, VII, 307-1900.
3. Meurice: *Arch. pharmacodyn.*, VII, 11-1900. — XVI, 467-1906.
4. Reid Hunt: *Arch. pharmacodyn*, XII, 447-1904.
5. Desgrez: *C. R.*, 152-1707-1911. — 153-895-1911.
6. Eug. de Somer: *Arch. pharmacodyn.*, XXIV, 1-1914.

Nous avons injecté à un cobaye femelle pesant 425 gr. 2 cc. d'une solution saturée de polymère contenant 20 pour cent d'alcool. La solubilité du produit à 15°, température de l'expérience, n'est que de 0 gr. 63 pour cent dans un tel dissolvant: la quantité administrée correspond donc à 0 gr. 028 par kilogramme d'animal.

Le cobaye n'a manifesté à cette dose aucun signe d'intoxication. Cela prouve que le polymère est beaucoup moins toxique que l'acide cyanhydrique. M. Desgrez (1) a montré, en effet, que le cobaye, auquel on a administré par cette méthode 0 gr. 0032 d'acide cyanhydrique par kilogramme d'animal, meurt en 20 minutes.

ESSAI DE TOXICITÉ DU POLYMÈRE PAR VOIE STOMACALE. — Pour continuer l'étude de la toxicité du polymère de l'acide cyanhydrique, nous avons dû recourir à la méthode de l'injection stomacale.

On administrait la substance par la voie buccale, à l'état solide sans aucun mélange à des cobayes femelles. Ils l'absorbaient aisément.

Observation I. — Poids du cobaye 400 gr. La dose est de 0 gr. 10 par kilogramme d'animal.

On observe des frissons, et accélération de la respiration. Les phénomènes cessent après 10 minutes: le cobaye prend la nourriture qu'on lui donne. Après 8 jours, il reste normal.

Observation II. — Poids du cobaye 410 gr. La dose est de 0 gr. 50 par kilogramme. Mêmes phénomènes que dans l'observation I.

Après un quart d'heure, l'animal ne présente plus aucun signe d'intoxication.

Observation III. — Poids du cobaye 520 gr. La dose est de 0 gr. 75 par kilogramme.

9 h. 15: Début de l'expérience.

9 h. 35: L'animal est somnolent et frissonne.

9 h. 45: Période d'agitation accompagnée de quelques cris.

1. Desgrez: C. R., 152-1707-1911.

11 h. : Selles abondantes. Le cobaye crie si on vient à le toucher.

14 h. 15 : Violentes convulsions. L'animal tombe sur le côté et ne peut se relever : le train de derrière paraît paralysé. L'œil devient vitreux.

Après quelques minutes, ces symptômes disparaissent : le cobaye se rétablit sur ses pattes ; toutefois les muscles de la mâchoire se contractent.

14 h. 45 : Nouvelle attaque convulsive. La respiration est haletante et de plus en plus rapide. L'animal est couché sur le côté.

Après 5 minutes, il se remet debout : les muscles de la mâchoire se contractent à nouveau.

15 h. 30 : Abondantes selles diarrhéiques.

15 h. 50 : Nouvelles convulsions. L'œil est vitreux, l'animal réagit par violents soubresauts aux excitations auditives aigues.

16 h. 20 : Nouvelle attaque avec paraplégie et diarrhée. L'œil est dilaté : un liquide blanc s'en écoule. Peu de temps après, l'œil tout entier est envahi par ce liquide.

16 h. 55 : Dernière crise convulsive. L'animal pousse des cris répétés, sa respiration est haletante, tout le corps est secoué de convulsions très vives. Les mâchoires s'agitent.

17 h. 10 : Elles se contractent.

17 h. 15 : L'animal meurt.

Il faut noter, de plus, que pendant toute la durée de l'intoxication il n'y a pas eu émission d'urine. Les attaques convulsives étaient suivies de périodes de prostration.

Observation IV. — Poids du cobaye 390 gr. La dose est de 1 gr. par kilogramme. Les symptômes sont les mêmes que dans le cas précédent. Après une heure, les selles sont abondantes et la respiration haletante. La première crise convulsive se déclare 2 h. 1/2 après l'ingestion du polymère. L'issue en est fatale.

Autopsie. — A l'autopsie l'estomac paraît très hypertrophié. Son volume est environ triple du volume normal. Au pylore, il présente de larges plaques sanguinolentes. Il est rempli d'une bouillie granuleuse, dans laquelle nous n'avons pu caractériser la présence du polymère inaltéré.

Les intestins ne présentent aucun caractère spécial.

Il en est de même des reins. Sur le foie, on remarque de larges plaques jaunes.

Les poumons laissent voir de grandes plaques violettes.

Les oreillettes sont remplies d'un sang très noir. Dans les vaisseaux avoisinant, le sang forme de longs filets noirs visqueux.

Recherche toxicologique. — Nous avons recherché l'acide cyanhydrique libre existant dans différents organes.

Ceux-ci étaient contusés, puis placés dans des flacons bien bouchés. Dans l'atmosphère du récipient, on suspendait un papier imprégné de réactif picrosodé de M. Guignard.

Pour les intestins, le foie, le cœur, les résultats ont été négatifs. Pour l'estomac et son contenu nous avons obtenu, après 24 heures, un résultat positif très faible. Pour le rein, au contraire, la réaction est très nettement positive. Après quelques heures seulement le papier picrosodé est devenu complètement rouge.

Le produit paraît donc s'être dépolymérisé, puisque de l'acide cyanhydrique libre s'est formé. Cette dépolymérisation doit être très lente : aussi s'explique-t-on comment les effets toxiques tardent à se faire sentir. Les symptômes observés rappellent ceux de l'intoxication par l'acide cyanhydrique. L'œil pleure abondamment, la respiration est rapide et difficile. Des convulsions se produisent. A l'autopsie, on remarque une grande rigidité du cadavre, l'aspect noirâtre du sang et sa viscosité.

ACTION DE L'HYPÓSULFITE DE SOUDE. — Plusieurs auteurs ont signalé, ainsi que nous l'avons vu, l'action antidote de l'hyposulfite de soude vis-à-vis de certains nitriles.

La plupart d'entre eux, mis en présence d'hyposulfite de soude *in vitro*, donnent naissance à un sulfocyanure.

Nous avons recherché si le polymère de l'acide cyanhydrique et l'hyposulfite de soude réagissent *in vitro*. Pour cela, nous avons mélangé des quantités moléculaires correspondantes d'hyposulfite et de polymère. L'étude chimique nous ayant révélé dans ce produit la présence de trois groupements nitriles, nous en avons placé une molécule en présence de 3 molécules d'hyposulfite.

Après 15 à 20 minutes de contact, nous avons recherché le sulfocyanure par la méthode de Bruylants (1) c'est-à-dire acidification par l'acide sulfurique, extraction à l'éther, addition d'ammoniaque, acidification par l'acide azotique et addition de perchlorure de fer. Les résultats ont été négatifs. Aucune coloration rouge ne nous a indiqué qu'il s'était formé de sulfocyanures.

Il aurait pu se faire cependant que l'hyposulfite ait une action antitoxique in vivo. Ce phénomène a été signalé par Meurice (2) pour le nitrile malonique, qui ne donne pas de sulfocyanure in vitro et qui cependant se montre moins toxique en présence d'hyposulfite de soude.

Observation I. — Nous avons administré par la voie buccale à un cobaye femelle pesant 500 gr. la dose toxique du polymère, soit 0 gr. 75 par kilogramme d'animal, et la quantité nécessaire d'hyposulfite pour saturer les trois groupements nitriles de la molécule, soit 5 gr. 16 par kilogramme.

Cette quantité d'hyposulfite, quoique très grande, n'est cependant pas nocive. En effet, la dose toxique par voie hypodermique indiquée par Verbrugge (3) pour le lapin est de 6 grammes par kilogramme.

L'issue a été fatale, mais la marche de l'intoxication a été différente de celle observée avec le polymère seul.

L'animal a absorbé le mélange polymère-hyposulfite à 10 heures. Pendant la première heure, il est somnolent et ses urines sont abondantes. Nous y avons caractérisé la présence d'hyposulfite de soude par le perchlorure de fer. En présence de ce réactif, l'hyposulfite donne une coloration violette fugace.

Nous n'avons caractérisé, par contre, ni la présence de sulfocyanure, ni d'acide cyanhydrique.

A 11 h. 30 : l'état devient sérieux.

A 13 h. 45 : la respiration est haletante, l'animal agite ses membres postérieurs et se traîne péniblement.

A 14 h. 30 : il subit une crise violente avec raideur des membres postérieurs. Il est couché sur le côté et ne peut se relever. Ses yeux mi clos s'emplissent d'un liquide blanc. Son urine est

1. Bruylants: *Bull. de l'Académie Royale de Médecine de Belgique*, II, 18.

2. Meurice: *Arch. pharmacodyn.*, VII, 30-1900.

3. Verbrugge: *Arch. pharmacodyn.*, V, 161-1899.

très colorée en jaune. Il pousse quelques cris. La respiration est haletante. Par instants, il est agité de soubresauts.

A 15 h. 05, les membres antérieurs se raidissent. La mâchoire est agitée de mouvements convulsifs. La respiration se ralentit. Il meurt.

Autopsie. — A l'autopsie, on remarque la rigidité très grande du cadavre. Les organes ont le même aspect que dans le cas de l'intoxication par le polymère seul.

L'estomac est très hypertrophié avec plaques jaunes au pyllore : cependant il est rempli d'un liquide et non plus d'une bouillie.

Les poumons et le foie présentent également de larges lésions.

La recherche toxicologique de l'acide cyanhydrique libre dans l'estomac et les reins a été négative.

Observation II. — Une autre expérience a été pratiquée sur un cobaye femelle pesant 420 gr. avec un mélange de 0 gr. 75 de polymère et 1 gr. 70 d'hyposulfite de soude par kilogramme. Ces quantités correspondent à une molécule de polymère pour une molécule d'hyposulfite.

Les résultats ont été tout à fait semblables à ceux enregistrés dans l'observation précédente. Les urines toutefois sont beaucoup moins abondantes et nous n'avons pu y caractériser la présence de sulfocyanure non plus d'ailleurs que d'hyposulfite. Trois heures après l'ingestion, apparaît une période d'agitation, l'animal est couché sur le côté, les muscles se contractent convulsivement, en particulier ceux de la mâchoire.

La mort survient après 3 h. 10.

Autopsie. — L'autopsie est pratiquée une demi-heure après la mort. Le cadavre présente déjà une très grande rigidité. Les mêmes lésions que dans les autres expériences, se remarquent sur les organes quoique cependant à un degré moindre.

La recherche de l'acide cyanhydrique dans les reins a été encore négative.

Ces essais semblent montrer que le polymère de l'acide cyanhydrique est beaucoup moins nocif que l'acide lui-même. Sa toxicité est, il est vrai, très faible, puisque la dose mortelle est de 0 gr. 75 par kilogramme d'animal, absorbée par la voie buccale.

Toutefois, les symptômes rappellent ceux de l'intoxication cyanhydrique. Ceci s'explique aisément puisque le produit se transforme dans l'organisme pour donner de l'acide cyanhydrique libre.

Il faut remarquer de plus que l'hyposulfite ne paraît pas doué de pouvoir antitoxique.

CONCLUSIONS

Les recherches, que nous venons d'exposer, nous ont conduit aux résultats suivants :

1° Le produit de polymérisation de l'acide cyanhydrique, que nous nous sommes proposé d'étudier, est un mélange complexe d'où nous n'avons pu extraire qu'un seul corps défini cristallisé.

2° La préparation de cette substance à l'état de pureté présente de grandes difficultés puisqu'elle s'altère facilement. Nous avons indiqué une méthode permettant de l'obtenir pure aisément.

3° Nous avons démontré que sa formule correspond à celle d'un tétramère de l'acide cyanhydrique.

4° Au cours de cette étude, nous avons été amené à mesurer la constante ébullioscopique du cyanure de méthyle pour laquelle les opinions étaient contradictoires. Nous l'avons trouvée égale à 1.31.

5° Nous avons décrit les propriétés physiques du polymère pur et en particulier nous avons montré que sous l'influence de la chaleur il se produit une dépolymérisation partielle en même temps qu'une nouvelle substance noire et amorphe de composition $(HCN)_n$ doit prendre naissance.

6° L'étude de quelques réactions chimiques du polymère cristallisé nous a amené à penser que sa formule correspond à celle du cyanhydrate de l'aminopropane dinitrile.

7° L'étude toxicologique nous a montré que son action aux doses mortelles rappelle celle de l'acide cyanhydrique mais qu'il est beaucoup moins toxique.

8° L'hyposulfite de soude, préconisé comme antidote pour un certain nombre de nitriles, ne paraît pas avoir d'action dans le cas particulier de ce polymère de l'acide cyanhydrique.

Vu, bon à imprimer :

Le Président de la Thèse,
LEBEAU.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
P. APPELL.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.	1
CHAPITRE PREMIER.	
Sur le phénomène de transformation de l'acide cyanhydrique et plus spécialement des causes le favorisant.	3
CHAPITRE II.	
Analyse du produit total de polymérisation	12
Analyse élémentaire.	12
Analyse immédiate.	18
CHAPITRE III.	
Etude d'un composé polymère isolé au moyen de l'éther. . .	23
CHAPITRE IV.	
Sur la toxicologie de ce polymère.	42
CONCLUSIONS.	50

